

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10038807 A**

(43) Date of publication of application: **13.02.98**

(51) Int. Cl.

G01N 21/65
B29B 17/00
G01N 33/44

(21) Application number: **08193538**

(22) Date of filing: **23.07.96**

(71) Applicant: **HAMAMATSU PHOTONICS**
KKKANAGAWA KAGAKU GIJUTSU
AKAD

(72) Inventor: **ITO TOSHIAKI**
KOISHI YU
HAMAGUCHI HIROO

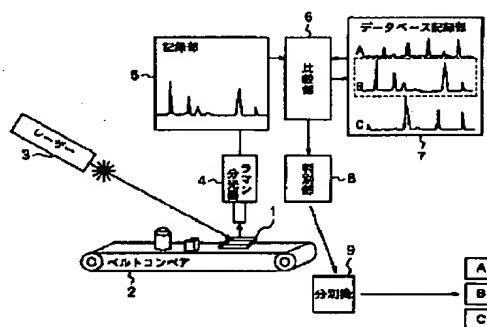
(54) **PLASTIC DISCRIMINATING METHOD AND
PLASTIC DISCRIMINATING DEVICE**

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a plastic discriminating method and a plastic discriminating device that can discriminate sorts of waste plastic without complicated processing to obtained data.

SOLUTION: When waste plastic 1 placed on a belt conveyor 2 is conveyed into a specified position, laser beams are applied from a laser device 3 and spectrally diffracted by a Raman spectroscope 4, and a Raman spectrum is recorded in a recording part 5. Data of the wave number of a plurality of Raman lines and the relative intensity value of the spectrum in that wave number is extracted from the spectrum. The extracted data is compared with standard plastic sample data, previously measured and recorded in a database recording part 7, by a comparing part 6, and the result is sent to a discriminating part 8. According to the discriminated result, an instruction is sent to a sorter 9 from the discriminating part 8, and the waste plastic 1 is sorted to specified places.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-38807

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月13日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 1 N 21/65			G 0 1 N 21/65	
B 2 9 B 17/00	Z A B		B 2 9 B 17/00	Z A B
G 0 1 N 33/44			G 0 1 N 33/44	

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平8-193538

(22) 出願日 平成8年(1996) 7月23日

(71) 出願人 000236436

浜松ホトニクス株式会社

静岡県浜松市市野町1126番地の1

(71) 出願人 591243103

財団法人神奈川科学技術アカデミー

神奈川県川崎市高津区坂戸3丁目2番1号

(72) 発明者 伊藤 利昭

静岡県浜松市市野町1126番地の1 浜松ホ

トニクス株式会社内

(72) 発明者 小石 結

静岡県浜松市市野町1126番地の1 浜松ホ

トニクス株式会社内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 芳樹 (外3名)

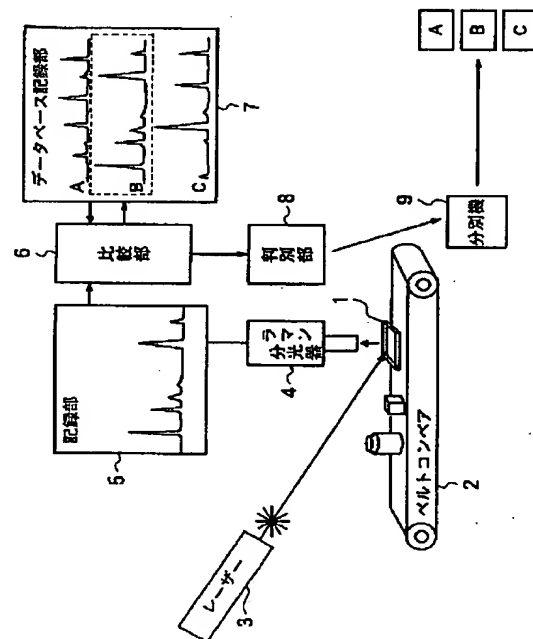
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プラスチックの判別方法およびプラスチックの判別装置

(57) 【要約】

【課題】 取得データに複雑な処理をすることなく廃棄物プラスチックの種類の判別が可能なプラスチックの判別方法およびプラスチックの判別装置を提供する。

【解決手段】 廃棄物プラスチック1がベルトコンベア2上に載って所定の位置に運ばれてくると、レーザ装置3からレーザ光が照射されラマン分光器4で分光されて、ラマンスペクトルが記録部5に記録される。このスペクトルから複数のラマン線の波数およびその波数でのスペクトルの相対強度値のデータが抽出され、あらかじめ測定されデータベース記録部7に記録されている標準プラスチック試料のデータと抽出データとが比較部6で比較され、結果は判別部8に送られる。この判別結果によって判別部8から分別器9に指示が出されて、廃棄物プラスチック1は所定のところへ分別される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 素材が未知の被判別プラスチックのラマンスペクトルを測定する測定工程と、
素材が既知のプラスチックのラマンスペクトルと前記測定工程で測定されたラマンスペクトルとを比較する比較工程と、
前記比較工程での比較の結果から前記被判別プラスチックの素材を判別する工程と、を備えることを特徴とするプラスチックの判別方法。

【請求項2】 素材が未知の被判別プラスチックのラマンスペクトルを測定する測定工程と、
前記測定工程で測定されたラマンスペクトルからラマン線の波数およびその波数での相対強度値を抽出する抽出工程と、
素材が既知のプラスチックのラマン線の波数およびその波数での相対強度値と前記測定工程で測定されたラマンスペクトルのラマン線の波数およびその波数での相対強度値とを比較する比較工程と、
前記比較工程の比較結果から前記被判別プラスチックの素材を判別する工程と、を備えることを特徴とするプラスチックの判別方法。

【請求項3】 素材が未知の被判別プラスチックのラマンスペクトルを測定するスペクトル測定手段と、
素材が既知のプラスチックのラマンスペクトルを記憶しておく記録手段と、
前記スペクトル測定手段で測定したラマンスペクトルと前記記録手段に記録されたラマンスペクトルを比較するスペクトル比較手段と、
前記スペクトル比較手段での比較結果から前記被判別プラスチックの素材を判別する判別手段と、を備えるプラスチックの判別装置。

【請求項4】 前記記録手段は、素材が既知のプラスチックのラマンスペクトルのラマン線の波数およびその波数での相対強度値とを記録しており、
前記スペクトル比較手段は、前記スペクトル測定手段で測定した被判別プラスチックのラマンスペクトルからラマン線の波数およびその波数での相対強度値を抽出する抽出手段と、前記抽出手段で抽出した波数および相対強度値と前記記録手段に記憶されているラマン線の波数およびその波数での相対強度値とを比較する手段と、を備えることを特徴とする請求項3に記載のプラスチックの判別装置。

【請求項5】 前記記録手段は、前記スペクトル測定手段により測定された素材が既知のプラスチックのラマンスペクトルを記録すること特徴とする請求項3に記載のプラスチックの判別装置。

【請求項6】 前記スペクトル測定手段は、ラマンスペクトル取得のための近赤外レーザ光を出力する励起光源を有することを特徴とする請求項3に記載のプラスチックの判別装置。

【請求項7】 前記スペクトル測定手段は、
ラマンスペクトル取得のためのパルスレーザ光を出力する励起光源と、
前記励起光源と同期してラマンスペクトルを測定する手段と、を有することを特徴とする請求項3に記載のプラスチックの判別装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プラスチックのリサイクル過程における廃棄物プラスチックの素材の判別方法およびプラスチックの素材の判別装置に関し、特にラマンスペクトルを利用することによるプラスチックの判別方法およびプラスチックの判別装置に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、プラスチックのリサイクル過程においては、廃棄物プラスチックの素材の同定を近赤外スペクトルを利用する近赤外法で行う試みがある（例えば、特開平6-210632、特開平6-308022、特開平7-151603）。特開平6-210632の公開公報では、プラスチックの分子構造式に基づき、赤外領域または近赤外領域の吸収によりそのプラスチックの素材の官能基を判別して、その種類を分別する方法が示されている。また、特開平6-308022の公開公報では、プラスチックに近赤外光を照射して吸収スペクトルを測定し、その1次または2次等の微分スペクトルを求めて、測定波長領域における微分スペクトルの正負等を判別して、あらかじめ求めておいた標準プラスチックの微分スペクトルと比較してその適合率を求めて、その最大の適合率を示す標準プラスチック試料の材質を未知のプラスチックの材質と判定する方法が示されている。また、特開平7-151603の公開公報には、被判別プラスチックの判別に必要な近赤外線吸収スペクトルの測定可能な位置を被判別プラスチック上に検出する方法が示されている。これらは、いずれも近赤外の吸収反射スペクトルを利用するものである。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来のこれらの方法には、次のような問題点がある。

【0004】近赤外吸収スペクトルは分子の振動遷移に基づく吸収の倍音、結合音であるので、そのスペクトルは一般にブロードである。したがって、被判別プラスチックの素材の判別過程で複雑なデータ処理技術が要求される。共重合体を含む場合はさらに判別過程が複雑となる。

【0005】また、近赤外反射吸収スペクトルでは、プラスチック表面の直接反射の影響を受けるので、スペクトルの形状が透過吸収スペクトルの場合と異なる。したがって、被判別プラスチックのスペクトルに微分処理等の条件が新たに加わり、データ処理が複雑になる。

【0006】また、近赤外領域に強い吸収をもつ付着物

が被判別プラスチックの表面にあると、その付着物の影響を受けてプラスチック素材の情報がスペクトルから正確に得られない場合もある。

【0007】さらに、プラスチックの種類によっては著しく吸収の強いものがあり、この場合にはスペクトルに吸収飽和は起こるので、判別に必要な情報が得られず、被判別プラスチックの判別に支障をきたす。

【0008】さらに、また、明るい場所での計測ではスペクトルが外来光の影響を受けるので、被判別プラスチックの正確なスペクトルの形状を測定できない場合がある。

【0009】従って、本発明の目的は、プラスチックの判別の際にそのスペクトルに複雑な処理をすることなく、またスペクトルの測定の際に被判別プラスチック表面の影響および特定の吸収の影響を受けることなく、そして明るい場所でも使用可能なプラスチック判別方法およびプラスチック判別装置を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明に係わるプラスチック判別方法は、素材が未知の被判別プラスチックのラマンスペクトルを測定する測定工程と、素材が既知のプラスチックのラマンスペクトルと測定工程で測定されたラマンスペクトルとを比較する比較工程と、比較工程での比較の結果から被判別プラスチックの素材を判別する工程とを備える。

【0011】このように本発明は、プラスチックのラマンスペクトルを測定し、これにより被判別プラスチックの素材の判別をするようにしているが、ラマンスペクトルは、プラスチックを構成する素材に特有な原子団やそれらの結合の様子を反映し、赤外吸収スペクトルに比べて、それぞれの素材の特徴をより明確にあらわしている。また、ラマンスペクトルは、赤外吸収のようにブロードではなく、物質に固有の特定波数にラマンシフトという輝線として得られるため、信号レベルが小さくても素材の特定がしやすい。さらに、ラマン散乱現象は他のスペクトルと比べて比較的感度が低いので、被判別プラスチックに含まれる染料や表面の汚れ等の影響が少なく、被判別プラスチックの素材独自の情報を得やすい。さらに、また、ラマンスペクトルは、赤外吸収スペクトルのように吸収が著しく強いものがないので飽和吸収が生じない。

【0012】ラマンスペクトルはこれらの特徴があるので、たとえば、表面での直接反射の影響や表面の凹凸からの乱反射の影響も受けにくく、被判別プラスチックの形状等の影響も受けにくい。これらは、廃棄物プラスチックの判別には、好都合な特徴である。実際の判別過程では、十分よい試料が準備できる素材が既知のプラスチックのラマンスペクトルは、素材の特徴をよくあらわしたスペクトルが測定できる。一方、素材が未知の被判別プラスチックは、一般に表面に様々な汚れ等が付着して

いる場合もあるが、そのラマンスペクトルを測定すると、汚れ等の付着物の影響を受けることなく、素材の特徴をよくあらわしたスペクトルが得られる。したがって、素材が未知の被判別プラスチックのラマンスペクトルと素材が既知のプラスチックのラマンスペクトルとを比較すると、被判別プラスチックの素材の同定ができる。この判別方法を廃棄物プラスチックの分別に適用すると、廃棄物プラスチックの素材が判別ができる。

【0013】また、本発明に係わるプラスチックの判別方法は、素材が未知の被判別プラスチックのラマンスペクトルを測定する測定工程と、測定工程で測定されたラマンスペクトルからラマン線の波数およびその波数での相対強度値を抽出する抽出工程と、素材が既知のプラスチックのラマン線の波数およびその波数での相対強度値と測定工程で測定されたラマンスペクトルのラマン線の波数およびその波数での相対強度値とを比較する比較工程と、比較工程の比較結果から被判別プラスチックの素材を判別する工程とを備える。

【0014】ラマンスペクトルは、赤外吸収スペクトルのようにブロードではなく、物質に固有の特定波数にラマンシフトという輝線として得られるので、代表的なパラメータとして、ラマンスペクトルの特徴をその輝線（ラマン線）の波数およびその波数での相対強度値とで捉えることができる。十分よい試料が準備できる素材が既知のプラスチックのラマンスペクトルは、素材の特徴をよくあらわしたラマンシフトが得られ、結果として、波数とその波数での相対強度値は、素材の特徴をよくあらわしたものとなる。また、素材が未知の被判別プラスチックは、一般に表面に様々な汚れ等が付着している場合もあるが、上述のラマンスペクトルの特徴から、そのラマンスペクトルを測定すると、汚れ等の付着物の影響を受けることなく、素材の特徴をよくあらわしたラマンシフトが得られる。そして、波数とその波数での相対強度値は、素材の特徴をよくあらわしたものである。したがって、ラマン線の波数およびその波数での相対強度値を測定ラマンスペクトルから抽出し、この抽出データと素材が既知のプラスチックのラマン線の波数およびその波数での相対強度値とをそれぞれ比較すると、複雑なデータ処理をすることなく被判別プラスチックの素材の同定ができる。この判別方法を廃棄物プラスチックの分別に適用すると、廃棄物プラスチックの素材が判別ができる。

【0015】本発明に係わるプラスチックの判別装置は、素材が未知の被判別プラスチックのラマンスペクトルを測定するスペクトル測定手段と、素材が既知のプラスチックのラマンスペクトルを記憶しておく記録手段と、スペクトル測定手段で測定したラマンスペクトルと記録手段に記録されたラマンスペクトルを比較するスペクトル比較手段と、スペクトル比較手段での比較結果から被判別プラスチックの素材を判別する判別手段とを備

える構成とした。

【0016】上述のような特徴があるラマンスペクトルにより、素材が未知の被判別プラスチックのスペクトルを測定するスペクトル測定手段を設けたので、被判別プラスチックの素材の特徴をよくあらわしたスペクトルを得ることができる。また、素材が既知のプラスチックのラマンスペクトルを記憶しておく記録手段と、スペクトル測定手段で測定したラマンスペクトルと記録手段に記録されたラマンスペクトルを比較するスペクトル比較手段とを設けたので、被判別プラスチックのスペクトルの測定後に直ちにスペクトルの比較できる。そして、スペクトル比較手段での比較結果から被判別プラスチックの素材を判別する判別手段を設けたので、比較結果から直ちに被判別プラスチックの素材の同定ができる。この判別装置を廃棄物プラスチックの分別に適用すると、廃棄物プラスチックの素材が判別ができる。

【0017】本発明に係わるプラスチックの判別装置は、記録手段は、素材が既知のプラスチックのラマンスペクトルのラマン線の波数およびその波数での相対強度値とを記録しており、スペクトル比較手段は、スペクトル測定手段で測定した被判別プラスチックのラマンスペクトルからラマン線の波数およびその波数での相対強度値を抽出する抽出手段と、抽出手段で抽出した波数および相対強度値と記録手段に記憶されているラマン線の波数およびその波数での相対強度値とを比較する手段とを備える構成としてもよい。

【0018】ラマンスペクトルは、物質に固有の特定波数にラマンシフトという輝線として得られ、そしてこの輝線（ラマン線）の波数およびその波数での相対強度値は、ラマンスペクトルの代表的なパラメータとして捉えられる。十分よい試料が準備できる素材が既知のプラスチックでは、素材の特徴をよくあらわしたラマンシフトが得られる。また、素材が未知の被判別プラスチックは、一般に表面に様々な汚れ等が付着している場合もあるが、ラマンスペクトルの前述したような特徴により、そのラマンスペクトルを測定すると、汚れ等の付着物の影響を受けることなく、素材の特徴をよくあらわしたラマンシフトが得られる。そこで、このスペクトルからラマン線の波数およびその波数での相対強度値を抽出する抽出手段を設けるようにし、また記録手段は素材が既知のプラスチックのラマンスペクトルのラマン線の波数およびその波数での相対強度値とを記録するようにしたので、この抽出データと記録手段に記録されているラマン線の波数およびその波数での相対強度値とをそれぞれ比較すると、複雑なデータ処理をすることなく被判別プラスチックの素材の同定ができる。この判別装置を廃棄物プラスチックの分別に適用すると、廃棄物プラスチックの素材が判別ができる。

【0019】本発明に係わるプラスチックの判別装置は、記録手段は、スペクトル測定手段により測定された

素材が既知のプラスチックのラマンスペクトルを記録する構成としてもよい。

【0020】このように記録手段に記録されたラマンスペクトルと被判別プラスチックのラマンスペクトルを同一の装置で測定すると、検出器の分光感度、分光器の回折効率等がラマン線のラマンシフトや相対強度には影響を与えることなく素材の同定ができる。

【0021】本発明に係わるプラスチックの判別装置は、スペクトル測定手段は、ラマンスペクトル取得のための近赤外レーザ光を出力する励起光源を有する構成としてもよい。

【0022】このように近赤外レーザ光を出力する励起光源を用いてラマンスペクトルを取得すると、蛍光性不純物、着色材、汚れ、酸化物等からの蛍光の影響を回避できるため、簡単な計測装置で多くの試料の判別をすることができる。

【0023】本発明に係わるプラスチックの判別装置は、スペクトル測定手段は、ラマンスペクトル取得のためのパルスレーザ光を出力する励起光源と、励起光源と同期してラマンスペクトルを測定する手段とを有する構成としてもよい。

【0024】このようにパルスレーザ光を出力する励起光源を用いて、さらにこの励起光源と同期してラマンスペクトルを取得すると、外来光の影響を受けることなく明るい場所で動作させることができる。

【0025】

【発明の実施の形態】以下、添付した図面を参照して本発明の実施の形態について説明する。

【0026】（第1の実施の形態）図1は、本発明を適用したプラスチック廃棄物判別システムの概略図である。図1の本廃棄物判別システムでは、廃棄物プラスチック（未知試料）1がベルトコンベア2上に載って所定の位置に運ばれてくると、レーザ装置3からレーザ光が照射され分光器4でラマンスペクトルが測定されて、記録部5に記録される。このスペクトルは、データベース記録部7に記録されている標準プラスチック試料のスペクトルと比較部6で比較されて、その比較結果は判別部8に送られる。この判別結果によって判別部8から分別器9に指示が出されて、廃棄物プラスチック1は所定のところへ分別される。

【0027】次に、この廃棄物判別システムでプラスチック試料のラマンスペクトル測定手順について説明する。レーザ装置3は半導体励起のパルス発振YAGレーザを使用し、たとえば、波長1.064 μ m、パルス幅10nm、繰り返し周波数12kHz、平均出力13mWで用いた。このレーザ光を励起光として試料1に照射して、後方散乱光をノッチフィルタ（図示せず）を介してラマン分光器4で分光し、検出器として近赤外用光電子増倍管（図示せず）を用いて散乱光強度を測定した。散乱光強度の測定には、パルスレーザ光の照射と同期し

て検出器のゲートを開ける同期光子計数法を用い、ラマン分光器4をスキャンさせて順次光子計数をしてラマンスペクトルを測定した。

【0028】このようにパルスレーザ装置のパルスに同期して測定を行うゲート方式を採用すると、外来光の影響を受けることなく明るい場所で動作させることができる。

【0029】また、このように近赤外励起でラマンスペクトルを取得すると、競合する蛍光の影響を回避できる。したがって、蛍光性不純物、着色材、汚れ、酸化物等からの蛍光の影響を回避できるため、簡単な計測装置で多くの試料の判別をすることができる。なお、本実施の形態では、ラマンスペクトルを取得するための励起光としては $1.064\mu\text{m}$ の近赤外光を用いたが、本発明はこれに限ることなく $0.7\mu\text{m}$ ～ $1.6\mu\text{m}$ の近赤外領域の励起光を利用できる。

【0030】このようにして6種の未知試料についてラマンスペクトルを測定した結果を、図2(a)～図7(a)に示す。また、図2(a)～図7(a)のそれぞれの素材に対応する標準プラスチック試料についてラマンスペクトルを測定した結果を図2(b)～図7(b)に示す。これら図2(a)～図7(a)、図2(b)～図7(b)は、横軸には cm^{-1} を単位にしてラマンシフトを示し、縦軸には散乱光の相対強度値を示す。以下、図2から図7までのそれぞれについて説明する。

【0031】図2(a)は、未知試料S1としてフロッピーケースのラマンスペクトルを測定した結果であり、図2(b)は、標準プラスチック試料としてポリスチレン(PST)のラマンスペクトルを測定した結果である。図2(a)では、図中のA'、B'、C'、D'、E'、F'、G'、H'で示す波数にラマン線がみられる。また、PSTのラマンスペクトルを示した図2(b)では、図中のA、B、C、D、E、F、G、Hで示す波数にラマン線がある。図2(a)および図2(b)のAとA'からHとH'までを対応させて比較すると、そのピークでの波数がほぼ等しく、また各ピークの相対強度値もよい一致を示す。したがって、S1はPSTであると判別される。

【0032】図3(a)は、未知試料S2として定規のラマンスペクトルを測定した結果であり、図3(b)は、標準プラスチック試料としてMMA樹脂(PMA)のラマンスペクトルを測定した結果である。図3(a)では、図中のA'、B'、C'、D'、E'、F'、G'、H'、J'で示す波数にラマン線がみられる。また、MMA樹脂のラマンスペクトルを示した図3(b)では、図中のA、B、C、D、E、F、G、H、Jで示す波数にラマン線がある。図3(a)および図3(b)のAとA'からJとJ'までを対応させて比較すると、そのピークでの波数がほぼ等しく、また各ピークの相対強度値もよい一致を示す。したがって、S2はP

MMAであると判別される。

【0033】図4(a)は、未知試料S3として白色半透明のチューブのラマンスペクトルを測定した結果であり、図4(b)は、標準プラスチック試料としてポリエチレン(PE)のラマンスペクトルを測定した結果である。図4(a)では、図中のA'、B'、C'、D'で示す波数にラマン線がみられる。また、PEのラマンスペクトルを示した図4(b)では、図中のA、B、C、Dで示す波数にラマン線がある。図4(a)および図4(b)のAとA'からDとD'までを対応させて比較すると、そのピークの波数がほぼ等しく、また各ピークでの相対強度もよい一致を示す。したがって、S3はPEであると判別される。

【0034】図5(a)は、未知試料S4としてプラスチックネジのラマンスペクトルを測定した結果であり、図5(b)は、標準プラスチック試料としてポリカーボネート(PC)のラマンスペクトルを測定した結果である。図5(a)では、図中のA'、B'、C'、D'、E'、F'、G'、H'、J'、K'、L'、M'、N'で示す波数にラマン線がみられる。また、PCのラマンスペクトルを示した図5(b)では、図中のA、B、C、D、E、F、G、H、J、K、L、M、Nで示す波数にラマン線がある。図5(a)および図5(b)のAとA'からNとN'までを対応させて比較すると、そのピークの波数がほぼ等しく、また各ピークでの相対強度もよい一致を示す。したがって、S4はPCであると判別される。

【0035】図6(a)は、未知試料S5としてビニールテープのラマンスペクトルを測定した結果であり、図6(b)は、標準プラスチック試料として塩化ビニル樹脂(PVC)のラマンスペクトルを測定した結果である。図6(a)では、図中のA'、B'、C'、D'、E'、F'で示す波数にラマン線がみられる。また、PVCのラマンスペクトルを示した図6(b)では、図中のA、B、C、D、E、Fで示す波数にラマン線がある。図6(a)および図6(b)のAとA'からFとF'までを対応させて比較すると、そのピークの波数がほぼ等しく、また各ピークでの相対強度もよい一致を示す。したがって、S5はPVCであると判別される。

【0036】図7(a)は、未知試料S6として白色のチューブのラマンスペクトルを測定した結果であり、図7(b)は、標準プラスチック試料としてテフロン(PTFE)のラマンスペクトルを測定した結果である。図7(a)では、図中のA'、B'、C'、D'、E'、F'で示す波数にラマン線がみられる。また、PTFEのラマンスペクトルを示した図7(b)では、図中のA、B、C、D、E、Fで示す波数にラマン線がある。図7(a)および図7(b)のAとA'からFとF'までを対応させて比較すると、そのピークの波数がほぼ等しく、また各ピークでの相対強度もよい一致を示す。し

たがって、S6はPTFEであると判別される。

【0037】このように図2～図7までの具体例から、ラマンスペクトルは、そのスペクトルから原子団やその結合の様子がわかり、近赤外吸収スペクトルに比べて個々の素材の特徴をよりあらわしている。したがって、素材が未知のプラスチックのラマンスペクトルと素材が既知の試料のスペクトルとを比較すると、素材が未知のプラスチックの素材の同定ができる。これを廃棄物プラスチックの判別に用いると、非接触で廃棄物プラスチックの素材が判別できる。

【0038】次に、ピーク検出、強度比較に基づく方法をこれらのデータに用いた場合について、データベース作成手順を説明し、そして比較の手順および判別の手順を説明する。

【0039】まず、データベース記録部7に記録されるプラスチック標準試料のデータベースの作成手順を図8および図9を用いて説明する。標準プラスチック試料Aのラマンスペクトルを図1に示した装置で測定し(21)、記録部5に記録する(22)。測定結果を図8(a)に示す。次に、低SN比のラマンスペクトルの場合にスペクトルを比較するとき障害となるので、このデータから検出器の暗出力によるオフセットを減算する(24)。減算方法としては一般に有機物質のラマン線がでない波数領域のスペクトル強度をオフセット値とすることが好ましい。たとえば、 $1900\text{ cm}^{-1} \sim 2000\text{ cm}^{-1}$ 領域のスペクトル強度をオフセット値とすることが好ましい。オフセット値を図8(a)中に破線(30)で示すような一定値とし、この値以上の部分を対象に以後の解析を進める。この後に、ラマン線の位置を見つけるために、ラマンスペクトルからピークを検出する(25)。このピークを図8(a)中に $v_1 \sim v_{12}$ に示す。検出するピークの数、6～10点程度が好ましい。そして、これらのピークの相対強度値に対して、非常に強い(ss)、強い(s)、普通(m)、弱い(w)の4段階で重み付けを行う(26)。図8(a)のスペクトルに重み付けをした結果は、ピーク v_2 (31)は、重み付けssであり、ピーク v_1 (32)、 v_6 (33)、 v_{10} (34)は、重み付けsであり、 v_8 (35)、 v_{12} (36)は、重み付けmであり、そして、残りのピーク v_3 、 v_4 、 v_5 、 v_7 、 v_9 、 v_{11} は、重み付けwである。これらのラマン線の重み付けの結果は、各標準プラスチック試料ごとに図8(b)に示すような一覧にまとめられて、データベース記録部7に記録される。一覧表には、重み付けの他にピークでの相対強度値等を含んでもよい。このようにして必要な標準プラスチック試料についてデータベースを作成する。以上の説明で図9の破線23で囲まれたこれらの手順(24、25、26)は、図1の比較部6で行われる。

【0040】次に、比較および判別の手順を図10および図11を用いて説明する。未知試料プラスチックSの

ラマンスペクトルを図1に示した装置で測定して(41)、記録部5に記録する(42)。測定結果を図11に示す。このデータに対してデータベース作成の手順と同様にオフセット値(50)でオフセット減算を行い(44)、ピーク $s_1 \sim s_9$ を検出して(45)、さらに重み付け(46)を行って、データベースと比較するラマン線の波数とその波数での重み付けデータをスペクトルから抽出する。図11にデータでピーク検出および重み付けを行った結果は、 s_7 (51)は重み付けssであり、 s_1 (52)、 s_4 (53)、 s_6 (54)、 s_8 (55)、 s_9 (56)は、重み付けmであり、 s_2 、 s_3 、 s_5 は、重み付けwである。この後に、データベース記録部7からデータベースを順次読み出し(48)、未知試料Sのデータと比較して(47)、結果を判別部8へ送る。以上の説明で図10の破線43で囲まれたこれらの手順(44、45、46、47)は、図1の比較部6で行われる。判別部8では、未知試料Sのデータと各標準プラスチック試料のデータの比較結果のすべてを受け取った後に、これらの比較結果でピークの一致の程度が高いものを選び出して(49)、分別器9へ指示する。この方法により図2(a)～図7(a)に示した未知試料S1～S6のラマンスペクトルを判別できる。

【0041】以上説明したデータベース作成手順、比較および判別の手順は、コンピュータ等を用いると簡単に実現できる。

【0042】ラマンスペクトルは、赤外吸収スペクトルのようにブロードではないので、物質に固有の特定波数にラマンシフトという輝線として得られ、ラマンスペクトルの特徴を、代表的なパラメータとして、その輝線(ラマン線)の波数およびその波数での相対強度値とで捉えることができる。したがって、このようにピーク検出、強度比較に基づく方法を用いることができる。そして、ラマン線の波数およびその波数での相対強度値を未知試料のラマンスペクトルから抽出し、抽出データと素材が既知のプラスチックのラマン線の波数およびその波数での相対強度値とを比較すると、複雑なデータ処理をせずに被判別プラスチックの素材の同定ができる。

【0043】以上説明したように、このような方法で非接触で廃棄物プラスチックの分別ができる。また、ラマン散乱は一種の発光現象であり、着目する波数にどの程度の信号があるかで判別するため、信号強度の絶対値が微弱であってもよい。したがって、図2(a)～図7(a)の測定では、図2(b)～図7(b)の測定に比べて、励起レーザー光の強度を $1/20$ にしてSN比を低くした場合でも同様に同定できる。また、図2(a)～図7(a)の未知試料スペクトルの $1/50$ 程度のSN比のものでも、図10に示した方法で判別できる。

【0044】また、試料である廃棄物プラスチックの判別だけを目的とするのであれば全波数領域にわたりスペクトルを取得する必要がなく、試料のラマンスペクトル

に特徴のある部分のみ測定してもよい。この場合は、分光器の代わりに1または複数の波長を透過させるバンドパスフィルタを用いてもよい。このようにすると判別の高速化および装置の簡素化が図られる。また、励起レーザー光もより高出力のものを用いれば、さらに判別の高速化を図ることができ、たとえば、1試料当たり0.1秒程度の判別が可能である。さらに、光ファイバ等を利用して、複数の試料を同時に並列測定するようにしてもよい。このようにすると判別速度の向上を図ることができる。

【0045】また、特に近赤外励起でラマンスペクトルを取得すると、競合する蛍光の影響を回避できる。したがって、本発明のプラスチック判別方法およびプラスチック判別装置では、蛍光性不純物、着色材、汚れ、酸化物等からの蛍光の影響を回避できるため、簡単な計測装置で多くの試料の判別ができる。

【0046】(第2の実施の形態)第2の実施の形態は、未知試料のスペクトルと標準プラスチック試料の比較を相関関数を用いて行う場合について説明する。ラマンスペクトルの測定は図1に示した装置で第1の実施の形態と同様に測定できる。したがって、その詳細な説明は省略する。なお、相関関数 $f(X)$ とは、

【0047】

【数1】

$$f(X) = \int S(Y) \cdot D(Y-X) dY$$

をいう。ここで、 X を波数とし、標準プラスチック試料のラマンスペクトルの関数を $S(X)$ 、未知試料ラマンスペクトルの関数を $D(X)$ とする。

【0048】まず、データベース記録部7に記録されるプラスチック標準試料のデータベースの作成手順を図8(a)および図12を用いて説明する。標準プラスチック試料Aのラマンスペクトルを図1に示した装置で測定し(61)、これを記録部5に記録する(62)。測定結果を図8(a)に示す。第1の実施の形態と同様に、このデータから検出器の暗出力によるオフセットを減算する(64)。オフセット値を図8(a)中に破線(30)で示すような一定値とし、この値以上の部分を対象に以後の解析を進める。この後に、ラマン線の位置を見つけるために、第1の実施の形態と同様にラマンスペクトルからピークを検出する(65)。このピークを図8(a)中に $v_1 \sim v_{12}$ に示す。検出するピークの数、6~10点程度が好ましい。そして、これらのピークを中心にスペクトルの相対強度値を所定の波数間隔で離散化したデータにする(66)。データベースに所定の測定領域のすべての値を記録してもよいが、データベースに記録すべきデータを少なくするために、離散化するデータはスペクトルのピーク値からオフセット値までの波数の範囲とすることが好ましい。これらのラマンスペクトルの離散化の結果は、各標準プラスチック試料ごとに

(波数、相対強度値)の対でデータベース記録部7に記録される(67)。このようにして必要な標準プラスチック試料についてデータベースを作成する。図12の破線63で囲まれたこれらの手順(64、65、66)は、図1の比較部6で行われる。なお、ピーク検出を行わずに、すべての波数の相対強度値を離散化して記録してもよい。

【0049】次に、比較および判別の手順を図11および図13を用いて説明する。未知試料プラスチックSのラマンスペクトルを図1に示した装置で測定し(71)、記録部5に記録する(72)。測定結果を図11に示す。このデータに対して、データベース作成の手順と同様にしてオフセット値(50)でオフセット減算を行い(74)、ピーク $s_1 \sim s_9$ を検出して(75)、さらに離散化(76)を行い、データベースと比較する離散化データをスペクトルから抽出する。この後に、データベース記録部7からデータベースを順次読み出し(78)、未知試料Sのデータとの相関関数を順次計算して(77)、計算結果を判別部8へ送る。なお、相関関数はコンピュータによって数値積分で求めることができる。以上の説明で図13の破線73で囲まれたこれらの手順(74、75、76、77)は、図1の比較部6で行われる。判別部8では、未知試料Sのデータと各標準プラスチック試料のデータの相関関数の計算結果のすべてを受け取った後に、これらの計算結果で相関関数の $X=0$ の近傍の振る舞いから相関の程度が高いものを選び分別器9へ指示を出す。この方法でも図2(a)~図7(a)に示した未知試料S1~S6のラマンスペクトルを判別できる。

【0050】以上説明したように、素材が未知のプラスチック試料のラマンスペクトルを測定して標準プラスチック試料のデータとの相関関数を計算するようにしても、プラスチックの素材の同定ができる。したがって、廃棄物プラスチックの判別をすることができる。また、複数の標準プラスチック試料とについて計算した相関関数の値からそれぞれの組成比もわかる。

【0051】(第3の実施の形態)第1の実施の形態および第2の実施の形態では、ラマンスペクトルの測定に励起光として近赤外レーザー光を用いたが、励起光として可視光を用いることもできる。可視光を用いる場合は、図1の第1の実施の形態で用いた装置で、可視レーザー光の発振ができる励起用のレーザー装置3に、可視光領域を分光できるラマン分光器4および検出器として可視光用光電子増倍管(図示せず)を用いる。このような装置で測定したラマンスペクトルを第1の実施の形態と同じくピーク検出、強度比較に基づく方法で比較する。

【0052】フロッピーケースおよび白色の発砲スチロールのラマンスペクトルを励起光として532nmの可視光を用いて測定した結果を、それぞれ図14(a)および図14(b)に示す。また、比較のために図14

(a) および図14(b)の横に近赤外レーザ光で励起して測定したものをそれぞれ図14(c)および図14(d)として示す。図14(a)でオフセット値を破線(80)で示した値に設定すると、ピークとして t_1 、 t_2 、 t_3 が検出される。これらのピークは、図14(c)の t_1' 、 t_2' 、 t_3' と対応する。同様にして図14(b)でオフセット値を破線(90)で示した値に設定すると、ピークとして u_1 、 u_2 、 u_3 が検出される。これらのピークは、図14(d)の u_1' 、 u_2' 、 u_3' と対応する。したがって、可視光を励起光として用いて測定したラマンスペクトルからも、図9および図10に示した手順によって未知試料が判別できることが第1の実施の形態の説明からわかる。なお、本実施の形態では、オフセット値を波数に関係なく定めているが、オフセットによっては、オフセット値に波数依存性をもたせてもよい。

【0053】以上説明したように、本発明は可視光を励起光に用いても適用できる。得られたラマンスペクトルは近赤外光を励起光として用いた場合と比較して蛍光の影響によるオフセットがある。しかし、この影響は、ピコ秒レーザ装置を励起光源およびピコ秒のゲートを有する検出器を用いて回避できる。

【0054】第1の実施の形態および第3の実施の形態では、ピーク検出、強度比較に基づく方法により廃棄物プラスチックの判別を行い、第2の実施の形態では相関関数を計算する方法で廃棄物プラスチックの判別を行った。本発明はこれらの判別方法に限定されるものではなく、この他にも、域値により判別する方法、ニューラルネットワークにより非線形的パターンマッチングを行う方法等も利用できる。

【0055】また、第1の実施の形態から第3の実施の形態では、未知試料が、複数ある標準プラスチック試料のどれに対応するかについて説明したが、この方法は単一の物質だけを選別したい場合に特に有効である。しかし、比較部6での比較結果のすべてを判別部8に送れば、複数の標準プラスチック試料との対応も判別できる。さらに、多量の可塑剤が含まれている場合や共重合体の場合でも、標準プラスチック試料の複数のデータベースの足し算を行って新たなデータを作成して、これと未知試料とを比較すれば複数の標準プラスチック試料の組成比も解析できる。さらに、また、同一の装置で未知試料のスペクトルと標準プラスチック試料のスペクトルが測定されている場合で、データベースに記録されている複数の標準プラスチック試料のラマン線の波数が、同じ被判定プラスチックのラマン線の波数の一部と一致するとき、各々の標準プラスチック試料と被判定プラスチックとの対応するラマン線の相対強度値をそれぞれ比較して、それぞれの相対比を求めると、その複数の標準プラスチック試料の組成比を求めることもできる。また、データベースに記録されるスペクトルは、単一の素

材からなるプラスチックだけではなく、複数の素材からなるプラスチックのスペクトルを記録してもよい。このようにすると特定の組成からなるプラスチックの同定ができる。

【0056】また、第1の実施の形態から第3の実施の形態では、ラマンスペクトルの取得にシングルチャネルの検出器を用いて分光器をスキャンする方法を用いているが、ゲート機能を有する可視光領域または近赤外光領域に感度を有するマルチチャネル検出器を用いてもよい。このようにすれば分光器をスキャンする必要がないので、測定時間を短縮できる。

【0057】第1の実施の形態から第3の実施の形態では、データベースを作成するための標準プラスチック試料のラマンスペクトルを未知試料のラマンスペクトルと同一の測定装置で測定するようにした。測定装置が異なった場合に物質固有のラマンシフトの値は不変であるから、これらのスペクトルは異なる装置で測定したデータに基づくものでもよいが、同一の測定装置で測定することが好ましい。検出器の分光感度、分光器の回折効率および光ファイバを用いた場合の波長透過率依存性によってラマン線の強度に影響を与えるからである。

【0058】なお、データベースの作成は、一般には装置の立ち上げ時点で一回行えば、それ以降の判別には継続して使用できる。また将来合成されるプラスチックに対してもそのまま適用できる。

【0059】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のプラスチック判別方法およびプラスチック判別装置では、近赤外吸収に比べて個々の素材の特徴をよりあらわすラマンスペクトルを廃棄物プラスチックについて取得するので、そのスペクトルから原子団やその結合の様子がわかる。これと既知試料のスペクトルとを比較すると、非接触で廃棄物プラスチックの素材が簡単に判別できる。また、装置の構成も簡単にできる。

【0060】また、一般にラマン散乱現象の感度が比較的に低いので、未知試料に含まれる染料、顔料、汚れ等の夾雑物質の影響が少ない。したがって、本発明のプラスチック判別方法およびプラスチック判別装置では、これらの影響によらず廃棄物プラスチックの素材独自の情報を得ることができるので、廃棄物プラスチックの素材の判別が容易にできる。

【0061】また、本発明のプラスチック判別方法およびプラスチック判別装置では、ラマンシフトは物質に固有であるため、着目する波数にどの程度の信号があるかで物質の特定ができる。したがって、ノイズレベルよりわずかに高い信号があれば、あまり複雑なデータ処理をすることなく廃棄物プラスチックの素材の判別ができる。

【0062】また、本発明のプラスチック判別方法およびプラスチック判別装置は、特にパルスレーザ装置とそ

のパルスに同期して測定を行うゲート方式を採用すると、外来光の影響を受けることなく明るい場所で動作させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を適用するプラスチック廃棄物判別システムの概略図である。

【図2】図2(a)はフロッピーケースのラマンスペクトル図である。図2(b)は、ポリスチレン(PST)のラマンスペクトル図である。

【図3】図3(a)は定規のラマンスペクトル図である。図3(b)は、MMA樹脂(PMMA)のラマンスペクトル図である。

【図4】図4(a)は白色半透明チューブのラマンスペクトル図である。図4(b)は、ポリエチレン(PE)のラマンスペクトル図である。

【図5】図5(a)はプラスチックネジのラマンスペクトル図である。図5(b)は、ポリカボネート(PC)のラマンスペクトル図である。

【図6】図6(a)はビニールテープのラマンスペクトル図である。図6(b)は、塩化ビニル樹脂(PVC)のラマンスペクトル図である。

【図7】図7(a)は白色チューブのラマンスペクトル図である。図7(b)は、テフロン(PTFE)のラマンスペクトル図である。

【図8】図8(a)は、第1の実施の形態においてデー

タベースを作成する標準プラスチック試料Aのラマンスペクトル図である。図8(b)は、作成したデータベースの構造を示す概念図である。

【図9】第1の実施の形態においてデータベース作成の手順を示すフロー図である。

【図10】第1の実施の形態において未知試料の判別を行うための手順を示すフロー図である。

【図11】第1の実施の形態において未知試料Sのラマンスペクトル図である。

【図12】第2の実施の形態においてデータベース作成の手順を示すフロー図である。

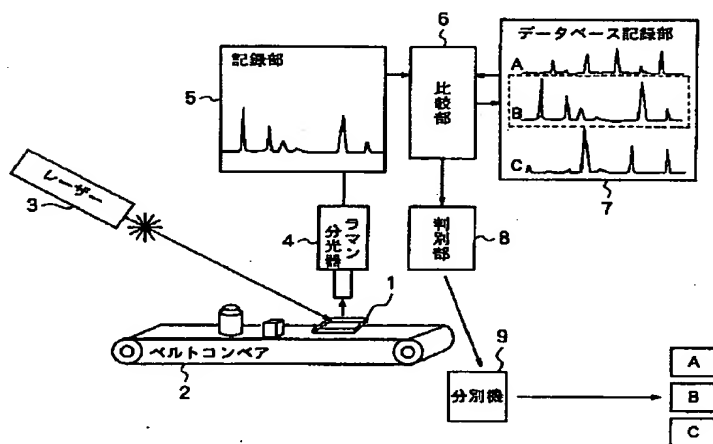
【図13】第2の実施の形態において未知試料の判別を行うための手順を示すフロー図である。

【図14】図14(a)は、可視光で励起して取得したあるフロッピーケースのラマンスペクトル図である。図14(b)は、可視光で励起して取得した白色発泡スチロールのラマンスペクトル図である。図14(c)は、近赤外光で励起して取得した図14(a)と同一のフロッピーケースのスペクトル図である。図14(d)は、近赤外光で励起して取得した図14(b)と同一の白色発泡スチロールのラマンスペクトル図である。

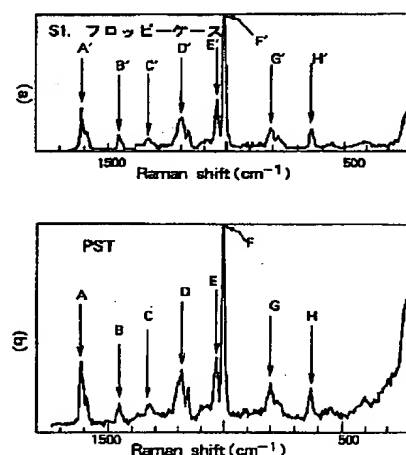
【符号の説明】

1…廃棄物プラスチック、2…ベルトコンベア、3…レーザー装置、4…ラマン分光器、5…記録部、6…比較部、7…データベース記録部、8…判別部、9…分別器

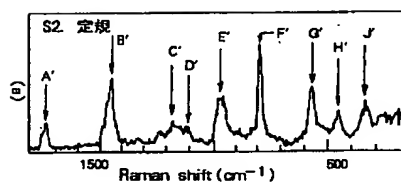
【図1】



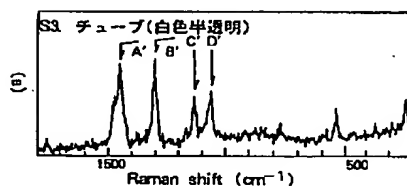
【図2】



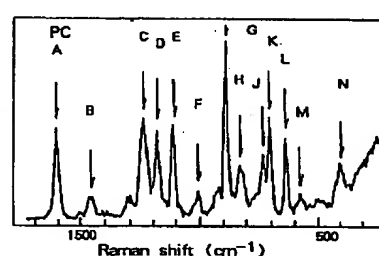
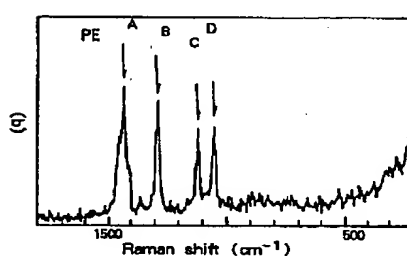
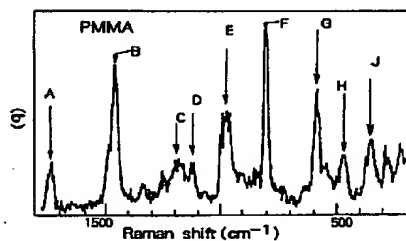
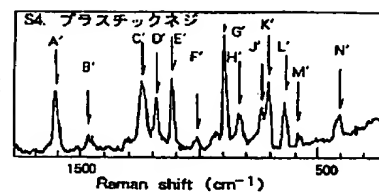
【図3】



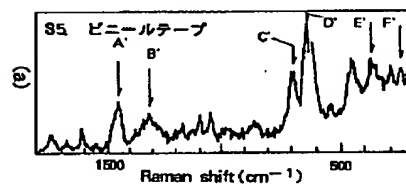
【図4】



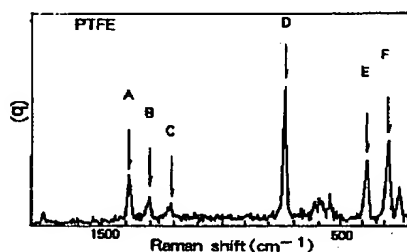
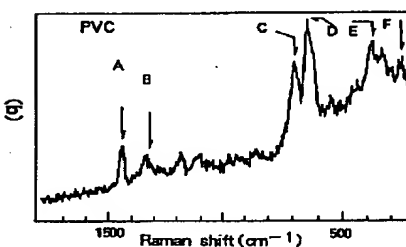
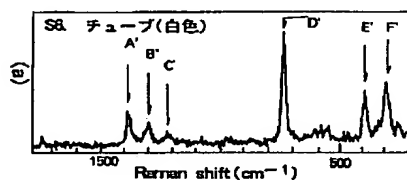
【図5】



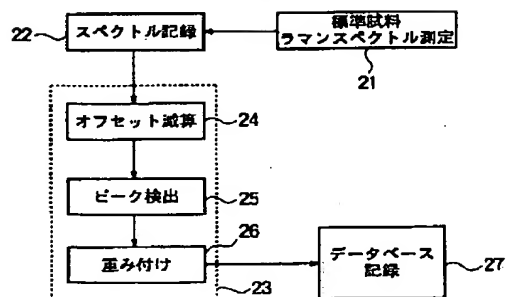
【図6】



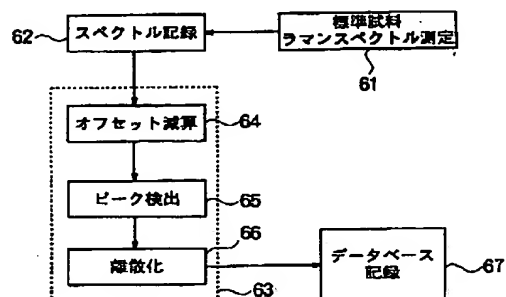
【図7】



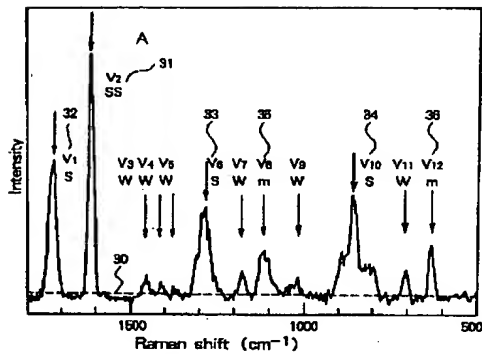
【図9】



【図12】



【図8】

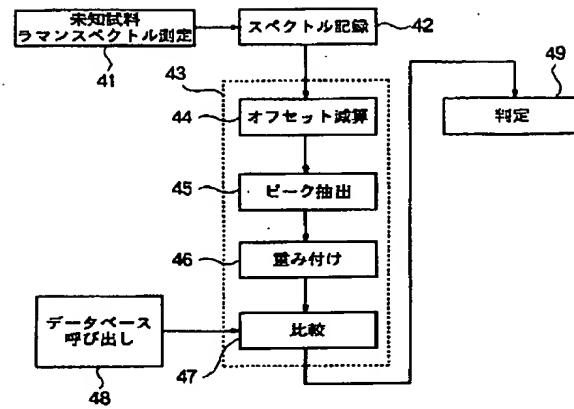


(a)

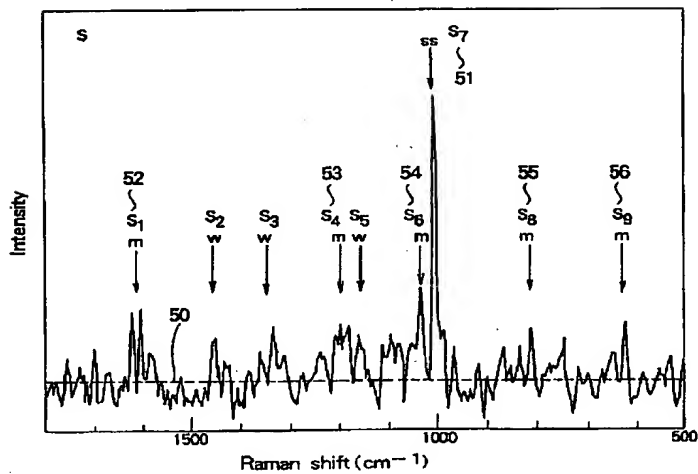
A		B		N	
V	I	V	I	V	I
V_1	S				
V_2	SS				
V_3	W				
V_{11}	W				
V_{12}	m				

(b)

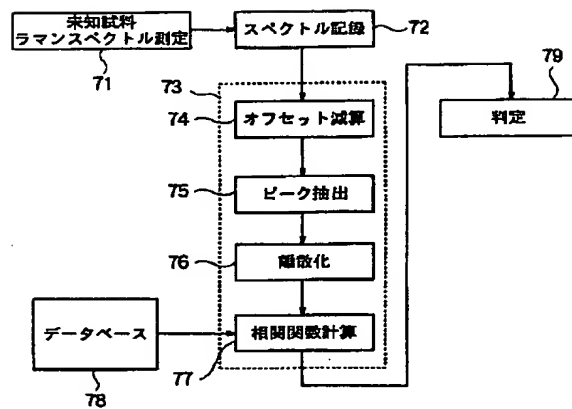
【図10】



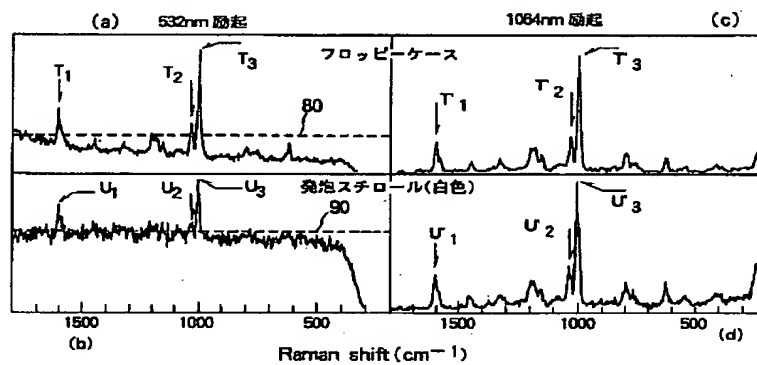
【図11】



【図13】



【図14】



フロントページの続き

(72)発明者 浜口 宏夫
東京都稲城市向陽台5-10-7-407